

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-052188  
 (43)Date of publication of application : 20.02.1992

(51)Int.CI.

B41M 5/26  
 G11B 7/24  
 G11B 7/26

(21)Application number : 02-160735

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 19.06.1990

(72)Inventor : YOSHIOKA KAZUMI  
 OTA TAKEO  
 UCHIDA MASAMI  
 KAWAHARA KATSUMI

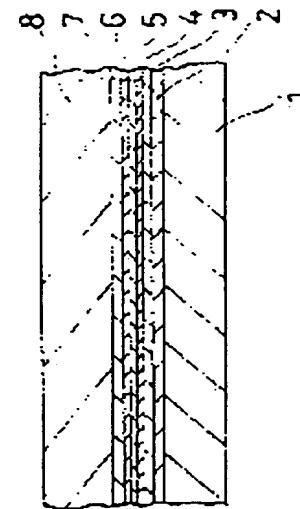
## (54) OPTICAL RECORD MEDIUM AND METHOD TO MANUFACTURE OPTICAL RECORD MEDIUM

## (57)Abstract:

PURPOSE: To restrain a record thin film material from moving along a guide groove even if pulsation of a protective layer occurs due to repetition of recording and erasion so as to improve repeating property by making nitrogen contained in the record thin film.

CONSTITUTION: A disk base plate 1 constituted of transparent resin has an optical record medium arranged on the surface thereof. The optical record medium is made of a first dielectric layer 2, a record thin film 3, a nitride layer 4, a second dielectric layer 5 constituted of the same material as the first dielectric layer 2, and a reflecting layer 6. The record thin film 3 of a disk in a rotating state is irradiated with laser beam so as to make the temperature up to the melting point or more and to melt it. Thereafter, it is cooled gradually and initialized, so that the nitride layer 4 arranged adjacently to the record thin film 3 also melts at the same time.

Therefore, it is mixed to the record thin film 3 in a melting state, so that the nitrogen will be incorporated into the record thin film 3. As a result, the quality of the record thin film 3 changes, so that a moving phenomenon of the record film material along a guide groove due to pulsation of a protective film can be restrained.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A) 平4-52188

⑫ Int. Cl. \*

B 41 M 5/26  
G 11 B 7/24  
7/26

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)2月20日

B 7215-5D  
A 7215-5D  
7215-5D

8305-2H B 41 M 5/26

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全6頁) X

⑭ 発明の名称 光記録媒体及びその製造方法

⑮ 特 願 平2-160735

⑯ 出 願 平2(1990)6月19日

⑰ 発明者	吉岡 一己	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 発明者	太田 威夫	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 発明者	内田 正美	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 発明者	河原 克巳	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 出願人	松下電器産業株式会社	大阪府門真市大字門真1006番地	
⑰ 代理人	弁理士 中島 司朗		

明 細 书

1. 発明の名称

光記録媒体及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) レーザ光の照射によって融点以上に昇温して溶融し、更に急冷することによって非晶質状態となる性質と、レーザ光の照射によって結晶化温度以上に昇温し、更に徐冷することによって上記非晶質状態から結晶化状態になる性質とを有する記録薄膜と、第2保護層と、反射層とが順次形成された光記録媒体において、

前記記録薄膜の少なくとも一方の面には、記録薄膜を構成する元素のうち少なくとも1種類の元素と窒素とから成る窒化物層が形成されていることを特徴とする光記録媒体。

(2) 前記記録薄膜が、Te-Ce-Sbから成ることを特徴とする請求項1記載の光記録媒体。

(3) 前記窒化物層が、CeN、TeN、SbNから成る群から選択されることを特徴とする請求項1記載の光記録媒体。

(4) 透明基板の一方の面に、第1保護層と、レーザ

光の照射によって融点以上に昇温して溶融し、更に急冷することによって非晶質状態となる性質と、レーザ光の照射によって結晶化温度以上に昇温し、更に徐冷することによって上記非晶質状態から結晶化状態になる性質とを有する記録薄膜と、第2保護層と、反射層とが順次形成された光記録媒体において、

前記記録薄膜の少なくとも一方の面には、記録薄膜を構成する元素のうち少なくとも1種類の元素と窒素とから成る窒化物層が形成されていることを特徴とする光記録媒体。

(5) 前記第1保護層と第2保護層とがZnS-SiO<sub>2</sub>から成り、且つ上記SiO<sub>2</sub>の比率が5~40mol%の範囲であることを特徴とする請求項4記載の光記録媒体。

(6) 前記第2保護層の膜厚を30nm以下に設定して、前記第1保護層の膜厚よりも薄くなるような構成としたことを特徴とする請求項4記載の光記録媒体。

(7) 透明基板の一方の面に、第1保護層と、レーザ

光の照射によって融点以上に昇温して溶融し、更に急冷することによって非晶質状態となる性質と、レーザ光の照射によって結晶化温度以上に昇温し、更に徐冷することによって上記非晶質の状態から結晶化状態となる性質とを有する記録薄膜と、この記録薄膜の少なくとも一方の面に設けられ且つ記録薄膜を構成する元素のうち少なくとも1種類の元素と窒素とから構成される窒化物層と、第2保護層と、反射層とを順次形成することを特徴とする光記録媒体の製造方法。

(8) 透明基板の一方の面に、第1保護層と、レーザ光の照射によって融点以上に昇温して溶融し、更に急冷することによって非晶質状態となる性質と、レーザ光の照射によって結晶化温度以上に昇温し、更に徐冷することによって上記非晶質の状態から結晶化状態となる性質とを有する記録薄膜と、この記録薄膜の少なくとも一方の面に設けられ且つ記録薄膜を構成する元素のうち少なくとも1種類の元素と窒素とから構成される窒化物層と、第2保護層と、反射層とを順次形成する第1ステップ

と、

前記記録薄膜と窒化物層とを同時に昇温、溶融させて、記録薄膜中に窒化物層を構成する物質を含有させる第2ステップと、

を有することを特徴とする光記録媒体の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 産業上の利用分野

本発明はレーザービーム等により、情報を高密度、大容量で記録、再生、消去できる光記録媒体及びその製造方法に関するものである。

#### 従来の技術

光記録用ディスクとしては、記録、再生が可能な追記型ディスクと、記録、再生のみならず、消去も可能な可逆型ディスクとがある。

上記追記型ディスクの記録材料としては、 $T_{eO_x}$ と $T_{eO_x}$ を主成分としアモルファスから結晶にのみ変化する（結晶からアモルファスには変化しない） $T_{eO_x}$ （ $0 < x < 2.0$ ）薄膜を用いたものがある。

一方、上記可逆型ディスクの記録材料としては、希土類と遷移元素とから成る光磁気メモリ材料が主流であるが、近年、レーザ光により記録薄膜を加熱、溶融し、急冷することにより非晶質化して情報を記録する一方、これを加熱し徐冷することにより結晶化して情報を消去することができる相変化型光メモリ材料が研究されている。

上記相変化型光メモリ材料としては、S. R. Ovshinsky（エス・アール・オブシンスキー）氏等が提案したカルコゲン材料 $Ge_xTe_xSb_xS_x$ 等が知られている。また、 $As_xS_x$ や $As_xSe_x$ 、或いは $Sb_xSe_x$ 等カルコゲン元素と周期律表第V族若しくはGe等の第IV族元素等の組み合わせからなる薄膜等が広く知られている。これらの記録薄膜をレーザ光ガイド用の溝を設けた基板に形成することにより、光ディスクとして用いることができる。

ここで、上記記録ディスクにレーザ光を照射して、情報を記録、消去するには、記録ディスクの記録薄膜を予め結晶化させておく。そして、情報

に対応させて強度変調を施した径約1mmのレーザ光を、回転状態にある記録ディスクに照射する。そうすると、ピークパワーレーザ光照射部位は、記録薄膜の融点以上に昇温し、更に急冷されるため、非晶質化したマークとして情報が記録される。一方、上記変調バイアスパワーレーザ光照射部位を記録薄膜の結晶化温度以上、融点以下に昇温すると、既記録信号情報を消去する働きができるので、オーバライドすることが可能である。このように、記録薄膜はレーザ光によって融点以上に昇温し、また結晶化温度以上に昇温されるようなサイクルが繰り返し行われる。このため、記録薄膜の下面および上面に、耐熱性のすぐれた誘電体層を基板および接着層に対する保護層として設けているのが一般的である。そして、これらの誘電体層の熱伝導特性により、記録薄膜の昇温、急冷、徐冷の特性が変化するので、誘電体層の材質や、層構成を選択することによって記録及び消去の特性が決定される。

ところで、相変化型光メモリ材料から成る記録

### 特開平4-52188 (3)

薄膜を用いた光記録用ディスクは、記録、消去の繰り返し特性と消去特性とに劣るという課題を有している。それぞれの内容について、以下に詳述する。

#### (1)記録、消去の繰り返し特性に関する課題。

①記録、消去時に加熱、冷却を多数回の繰り返すため、ディスク基板あるいは保護層に熱的な損傷が生じ、これによってノイズが増大する。

②このような損傷が無い場合であっても、加熱、冷却の繰り返しによる保護層の駆動によって、記録薄膜材料がディスク回転方向の窓内溝に沿って移動し、やはりノイズが増大する。

#### (2)記録、消去特性に関する課題。

Teを含む非晶質膜の融点は、代表的なもので400°C~900°Cと広い温度範囲にあり、この記録薄膜にレーザ光を照射し、昇温、徐冷することにより結晶化することができる。この場合の温度は、一般的に融点より低い結晶化温度領域である。一方、この結晶化した膜に高いパワーレベルのレーザ光を照射してその融点以上に加熱してそ

の部分を溶融させ、更に急冷させると、再度非晶質化してマークが形成できる。

ところでこの場合、記録マークとして非晶質化したものを選択すると、この記録マークは記録薄膜を溶融し、更に急冷することにより形成されるものであるから、冷却速度が速いほど非晶質状態の均一なものが得られ信号振幅が向上する。ところが、従来の光記録媒体では冷却速度が遅いため、記録マークの中心部と周辺部との間で非晶質化の程度に差が発生し、信号振幅が低下する。

一方、記録マークを消去する際には、レーザ光を照射して再度結晶化し、上記記録マークを消去する必要があるが、この場合マークが均一に結晶化すれば消去特性は向上する。しかしながら、従来の光記録媒体では上述の如く記録マークが不均一であるため、消去状態も不均一となる。このため、消去特性が低下する。

#### 発明が解決しようとする課題

そこで、本願出願人は、スパッタリング法で記録薄膜を形成する際に、アルゴンと窒素との混合

ガスを用いて、記録薄膜中に窒素を含有させるような、所謂反応性スパッタリング法を前に提案している。このようにして作製すれば、光記録媒体の繰り返し特性を向上させることができる。

しかしながら、上記方法では、スパッタリングターゲットの消耗に伴うスパッタリングレートの変化等により、窒素との反応状態が変化するため、記録薄膜に含有される窒素量のコントロールが困難となる。したがって、改良の余地がある。

本発明はかかる現状に鑑みてなされたものであり、記録薄膜に含有される窒素量を確実にコントロールすることができ、繰り返し特性及び記録、消去特性を飛躍的に向上させることができる光記録媒体及びその製造方法を提供することを目的とする。

#### 課題を解決するための手段

本発明は上記目的を達成するために、レーザ光の照射によって融点以上に昇温して溶融し、更に急冷することによって非晶質状態となる性質と、レーザ光の照射によって結晶化温度以上に昇温し、更に徐冷することによって上記非晶質状態から結晶化状態となる性質とを有する記録薄膜と、この記録薄膜を構成する元素のうち少なくとも1種類の元素と窒素とから成る窒化物層が形成されていることを特徴とする。

更に徐冷することによって上記非晶質状態から結晶化状態になる性質とを有する記録薄膜を備えた光記録媒体において、前記記録薄膜の少なくとも一方の面には、記録薄膜を構成する元素のうち少なくとも1種類の元素と窒素とから成る窒化物層が形成されていることを特徴とする。

また、透明基板の一方の面に、第1保護層と、レーザ光の照射によって融点以上に昇温して溶融し、更に急冷することによって非晶質状態となる性質と、レーザ光の照射によって結晶化温度以上に昇温し、更に徐冷することによって上記非晶質状態から結晶化状態になる性質とを有する記録薄膜と、この記録薄膜を構成する元素のうち少なくとも1種類の元素と窒素とから成り記録薄膜の少なくとも一方の面に形成される窒化物層と、第2保護層と、反射層とが形成された光記録媒体であって、前記第2保護層の膜厚を30nm以下に設定して、前記第1保護層の膜厚よりも薄くなるような構成としたことを特徴とする。

更に、透明基板の一方の面に、第1保護層と、

レーザ光の照射によって融点以上に昇温して溶融し、更に急冷することによって非晶質状態となる性質と、レーザ光の照射によって結晶化温度以上に昇温し、更に徐冷することによって上記非晶質の状態から結晶化状態となる性質とを有する記録薄膜と、この記録薄膜の少なくとも一方の面に設けられ且つ記録薄膜を構成する元素のうち少なくとも1種類の元素と窒素とから構成される窒化物層と、第2保護層と、反射層とを順次形成することを特徴とする。

加えて、透明基板の一方の面に、第1保護層、レーザ光の照射によって融点以上に昇温して溶融し、更に急冷することによって非晶質状態となる性質と、レーザ光の照射によって結晶化温度以上に昇温し、更に徐冷することによって上記非晶質の状態から結晶化状態となる性質とを有する記録薄膜と、この記録薄膜の少なくとも一方の面に設けられ且つ記録薄膜を構成する元素のうち少なくとも1種類の元素と窒素とから構成される窒化物層と、第2保護層と、反射層とを順次形成する第

1ステップと、前記記録薄膜と窒化物層とを同時に昇温、溶融させて、記録薄膜中に窒化物層を構成する物質を含有させる第2ステップとを有することを特徴とする。

#### 作 用

上記第1発明の如く、記録薄膜（例えばTe-Sbから成る）の少なくとも一方の面に窒化物層が形成されていると、レーザー光を照射して記録薄膜の融点以上に昇温し記録薄膜を溶融させた後、徐冷して記録薄膜を結晶化させる所謂初期化時に、窒化物層も溶融する。これによって、窒化物層が記録薄膜と混合し、記録薄膜内に窒素が含有されることになる。そして、この場合には、窒化物層と記録薄膜との膜厚を制御するだけで記録薄膜中に含有される窒素量を設定することができる。したがって、記録消去の繰り返しに伴う保護層の振動によって記録薄膜材料が室内溝に沿って移動するという現象を顕著に抑制することができ、下記実施例の実験で示すように、記録、消去の繰り返し特性を飛躍的に向上させることができ

る。

更に、第2発明の如く、透明基板の一方の面に、第1保護層と、記録薄膜と、第2保護層と、反射層とが順次に形成され、且つ上記第2保護層の膜厚が第1保護層の膜厚より薄くなるような構造であれば、金属からなる反射層と記録薄膜とを近接させることができるので、記録薄膜を急冷することができとなり、これによって記録マークが均一な非晶質状態となる。加えて、記録マークが均一な非晶質状態であれば、消去時に結晶が不均一な状態となるのを防止することができる。これらのことから、記録、消去特性を向上させることができる。

また、上記光記録媒体は、第3発明及び第4発明に示す方法により作製される。

#### 実 施 例

本発明の一実施例を、第1図に基づいて、以下に説明する。

ポリカーボネイト等の透明樹脂から成るディスク基板1の表面には、ZnS-SiO<sub>2</sub>の混合膜

から成る第1保護層である第1誘電体層2（膜厚：約150nm）と、Te-Ce-Sbから成る合金薄膜から成る記録薄膜3（膜厚：約30nm）と、CeNから成る窒化物層4（膜厚：約5nm）と、上記第1誘電体層2と同材質で構成された第2保護層である第2誘電体層5（膜厚：20nm）と、Al合金から成る反射層6（膜厚：約60nm）とが、スパッタ法により形成されている。また、上記反射層6の裏面には、接着剤層7により固定された保護板8が設けられている。

ところで、上記構造のディスクを用いて記録、消去及び再生を行うには、ディスク基板1側（図中、矢印A方向）から、情報に応じて強度変調を施したレーザ光を照射したり、或いはレーザ光の反射光を検出することにより行う。但し、成膜直後は上記記録薄膜3が非晶質であるため、使用する以前に記録薄膜3を結晶化させるという初期化プロセスが必要となる。この初期化プロセスは、例えば、アルゴンレーザ等のレーザ光を、回転状態にあるディスクの記録薄膜3に照射して融点以

上に昇温させて溶融した後、徐々に冷却することにより行う。ここで、上記構成のディスクを上記方法で初期化すると、記録薄膜3に駆接して設けられた窒化物層4も同時に溶融する。このため、溶融状態にある記録薄膜3と混ざり合って、記録薄膜3中に窒素が取り込まれることになる。この結果、記録薄膜3の膜質が変化して、保護膜の運動によって記録膜材料が室内溝に沿って移動する現象を抑制することができるようになる。

ここで、本実施例においては、第1及び第2誘電体層2・5をスパッタ法により形成しているが、この際、以下の事項に留意すべきである。

#### ① SiO<sub>2</sub>の比率における留意点

上記実施例では、第1及び第2の誘電体層2・4としてZnS-SiO<sub>2</sub>混合膜(SiO<sub>2</sub>の比率: 20 m o l %)を用いているが、SiO<sub>2</sub>の比率によりディスクの特性が変化する。そこで、SiO<sub>2</sub>の比率を変えて実験を行ったところ、SiO<sub>2</sub>の比率は5~40 m o l %の範囲が適当であることが認められた。これは、SiO<sub>2</sub>の比率

を5 m o l %以下にすると、ZnSにSiO<sub>2</sub>を混合したときに得られる効果、即ち結晶粒径を小さくするという効果が小さくなる。一方、40 m o l %以上にすると、割れ易いというSiO<sub>2</sub>膜の性質が大きくなってしまって、実用上好ましくない。したがって、SiO<sub>2</sub>の比率としては、上記の範囲が適当である。

#### ② 第2誘電体層4の膜厚における留意点

上記実施例においては、第1誘電体層2の膜厚は15 nmであるのに対して、第2誘電体層4の膜厚は約20 nmであり、第1誘電体層2に比べて極めて薄くなるように構成している。ところで、第2誘電体層4の膜厚によりディスクの特性が変化する。そこで、第2誘電体層4の膜厚を変えて実験を行ったところ、第2誘電体層4の膜厚は30 nm以下が適当であることが認められた。これは、第2誘電体層4を薄くすると、熱拡散層としての働きを有する反射層5と記録薄膜3との距離が小さくなるため、記録、消去時の記録薄膜3の熱が反射層5に伝達され易くなるため、記録

薄膜3を急冷することができるという理由による。

#### (実験)

本実施例のディスク構成(外径130mm)で、回転数1800 rpm、線速度8m/secでf<sub>s</sub>=3.43MHzの信号、f<sub>c</sub>=1.0MHzの信号のオーバーライト特性を測定した。尚、オーバーライトは、1個のサークルスポットで約1μmのレーザ光により、高いパワーレベル16mW、低いパワーレベル8mWの間の変調で、高いパワーレベルで非晶質化マークを形成し、低いパワーレベルで非晶質化マークを結晶化して消去する同時消滅の方法で行った。

この結果、記録信号のC/N比としては55dB以上が得られ、また消去特性としてはオーバーライト消去率30dB以上が得られ、従来の光記録媒体に比べて記録、消去特性が向上することが確認された。

また、オーバーライトのサイクル特性については、特にピットエラーレイ特徴を測定した結果、10×10<sup>4</sup>サイクル以上劣化が認められず、

従来に比べて10倍程度の寿命を有することが確認された。

#### (その他の事項)

①上記実施例では、窒化物層4を記録薄膜3の保護膜8側の面に設けているが、このような構造に限定するものではなく、記録薄膜3のディスク基板1側の面成いは記録薄膜3の両面に設けても上記と同様の効果を奏することは勿論である。

②上記実施例では、窒化物層4としてGeNを用いているが、これに限定するものではなく、記録薄膜3を構成する元素のうち、少なくとも1種類の元素と窒素とから成る化合物(上記実施例の記録薄膜3であれば、TaN、NbN等)であれば良い。更に、記録薄膜3として上記と異なる物質を用いた場合でも、同様の構成とすれば良い。

③前記ディスク基板1としては、予めレーザ光室内用の溝を形成した樹脂基板、2P法で溝を形成したガラス板、成いはガラス板に直接溝を形成した基板等を用いることが可能である。

#### 発明の効果

以上説明したように本発明によれば、記録薄膜に窒素を含ませているので、記録、消去の繰り返しに伴い保護層の原動が発生しても、記録薄膜材料が室内溝に沿って移動するのを抑制することができる。これによって、繰り返し特性を向上することが可能となる。

また、記録薄膜と金属から成る反射層との間に形成された第2誘電体層を薄くすると、反射層と記録薄膜との距離が小さくなるため、記録薄膜を急冷することが可能となる。これにより、熱衝撃が低減するので繰り返し特性が向上すると共に、記録マークが均一化して消去特性の向上をはかることができる等の効果を奏する。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の光記録媒体の構造を示す断面図である。

1…ディスク基板、2…第1誘電体層、3…記録薄膜、4…窒化物層、5…第2誘電体層、6…反射層、7…接着剤層、8…保護層。

第1図

